

З. З. Лутфиева, Е. В. Лукьянова, А. С. Юровских*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
г. Екатеринбург

*a.s.yurovskih@urfu.ru

Научные руководители – проф., д-р техн. наук *М. Л. Лобанов*,
доц., к-т. техн. наук *А. С. Юровских*

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АМОРФИЗАЦИЯ В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ
СИСТЕМЫ Fe–Si–Mg–O**

При исследовании процессов, происходящих на поверхности сплава Fe-3 % Si с термостойким покрытием ($\text{MgO} + 4\% \text{H}_2\text{O}$), при непрерывном отжиге в интервале температур 30–1060 °C методом терморентгенографии был установлен интересный физический эффект. В слое, состоящем из α -Fe, оксидов $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$, $(\text{MgFe})\text{O}$, SiO_2 , при нагреве в температурном интервале, соответствующем α - γ превращению (920–960 °C), наблюдается «аморфизация» твердого раствора на основе железа. Аморфоподобное состояние материала сохраняется в процессе дальнейшего отжига как при повышении температуры, так и при охлаждении до 20 °C.

Ключевые слова: Fe-3 % Si, зона внутреннего окисления, оксиды, высокотемпературный рентгеновский фазовый анализ, фазовый переход, аморфизация.

Z. Z. Lutfieva, E. V. Luk'yanova, A. S. Yurovskikh

HIGH-TEMPERATURE AMORPHIZATION OF FE-SI-MG-O THIN FOILS

An interesting physical effect was revealed by non-ambient XRD for the Fe-3 % Si alloy with ($\text{MgO} + 4\% \text{H}_2\text{O}$) heat-resistant coating during continuous annealing in the temperature range of 30–1060 °C. In the layer composed of α -Fe and $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$, $(\text{MgFe})\text{O}$, SiO_2 oxides, "amorphization" of iron based solid solution observed when heated in the temperature range corresponding to the α - γ transformation (920–960 °C). Amorphous-like state is preserved during the further annealing as the temperature increases, and when cooled to 20 °C.

Keywords: Fe-3 % Si, internal oxidation zone, oxides, non-ambient XRD, phase transformation, amorphization.

Электротехническая анизотропная сталь (ЭАС, технический сплав Fe-3 % Si) – основной материал для производства сердечников (магнитопроводов) трансформаторов. Современная ЭАС представляет собой композиционный материал, состоящий из магнитомягкой основы

(Fe-3 % Si) и электроизоляционного покрытия (ЭП), представляющего собой многокомпонентную металлокерамическую пленку, формирующуюся на поверхности материала в результате нескольких операций химико-термической обработки. Несмотря на то, что технологические цепочки производства ЭАС сложились достаточно давно, процессы, происходящие на поверхности сплава, остаются во многом непонятными, по крайней мере в деталях. Большие трудности исследования процессов окисления Fe-3 % Si стали вызывает малая протяженность формирующегося поверхностного слоя (несколько микрон). Необходимость понимания механизмов формирования ЭП обуславливается переводом в производственных условиях большого количества материала в брак из-за «беспричинного» возникновения дефектов поверхности ЭАС.

Данная работа посвящена исследованию структуры и фазового состава поверхности технического сплава Fe-3 % Si-0,5 % Cu (ЭАС российского варианта производства [1, 2]) с нанесенным термостойким покрытием ($\text{MgO} + 4 \% \text{H}_2\text{O}$) в процессе формирования так называемого грунтового слоя при высокотемпературном отжиге (ВТО) [3].

На поверхность исходных образцов, предварительно прошедших рекристаллизационно-обезуглероживающий отжиг [4; 5], наносилось термостойкое покрытие: водный раствор дисперсного порошка MgO (размер частиц до 10 мкм), который после сушки представлял собой смесь $\text{MgO} + \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Образцы с нанесенным покрытием отжигались в защитной атмосфере (95 % H_2 + 5 % N_2) при непрерывном нагреве со скоростью 15 °/час от 20 до 700–900 °С. Поверхность исходных и отожженных образцов исследовалась сканирующей электронной микроскопией с использованием микрорентгеноспектрального анализа. Интегральный химический анализ слоев материала от поверхности вглубь образцов проводился с применением анализатора тлеющего разряда *GDA-750* [5; 6].

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) поверхности образцов в исходном (без покрытия) и отожженном состояниях проводили на дифрактометре *Bruker D8 Advance* с использованием термокамеры *AntonPaar HTK 1200N*. РФА проводился при 30 °С, при нагреве от 780 до 1060 °С и затем при охлаждении от 1060 до 780 °С через каждые 20 °. Нагрев и охлаждение образцов проводились с максимально возможной для данной камеры скоростью 0,5 °/с.

С целью теоретической оценки фазового состава поверхностных слоев металла при высоких температурах с использованием программного обеспечения *ThermoCalc* проводились расчеты термодинамических равновесий.

Поверхностный слой образцов (зона внутреннего окисления – ЗВО) после рекристаллизационно-обезуглероживающего отжига представлял

собой обедненный по Si (1–2 мас. %) твердый раствор на основе Fe с дисперсными выделениями оксидов: Fe_2SiO_4 на поверхности и SiO_2 в глубине.

При взаимодействии поверхности сплава с термостойким покрытием в процессе отжига до 700 °С происходило ее насыщение в основном O, от 700 до 900 °С – O и Mg. Проведенные исследования показали, что в низкотемпературном интервале в поверхности формировался FeO, в котором затем растворялся MgO с образованием $(\text{FeMg})\text{O}$ (магнезиовюстит). Экспериментальные результаты проверялись расчетами термодинамических фазовых равновесий. Полученные результаты подтверждают гипотезу из [7] о последовательности окислительных процессов, реализующихся при ВТО ЭАС.

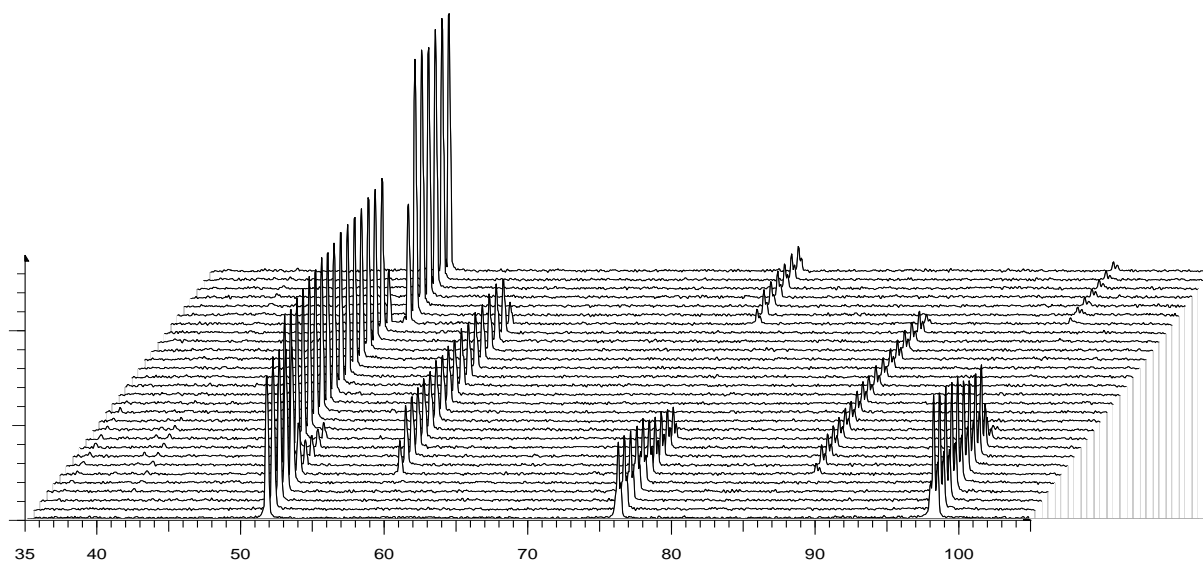
Таким образом, поверхностный слой сплава при температуре ~ 900°С состоял из твердого раствора на основе $\alpha\text{-Fe}$ и дисперсных оксидов: $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$, $(\text{MgFe})\text{O}$, SiO_2 .

РФА при нагреве и охлаждении образцов после рекристаллизационно-обезуглероживающего отжига зафиксировал в поверхности $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращение в температурном интервале 920–940°С (рисунок, а). Очевидно, его реализация в сплаве Fe-3 % Si связана с тем, что основное количество Si в поверхности материала находилось не в твердом растворе, а в оксидных фазах.

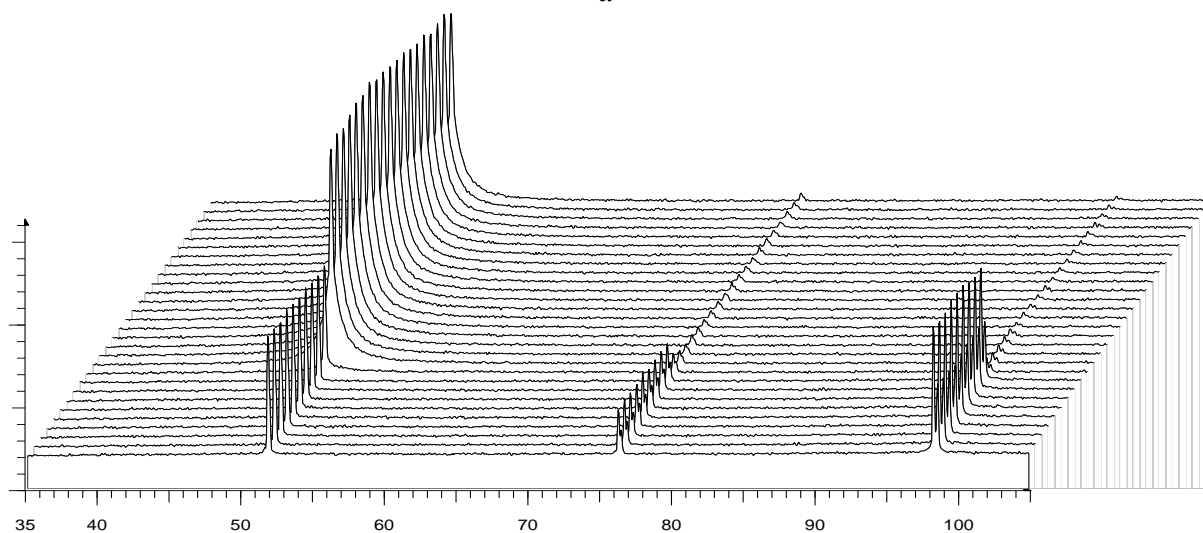
Терморентгеновские исследования образцов с покрытием в температурном интервале 920–940°С зафиксировали на дифрактограммах в области первых отражений $[(110)_{\alpha\text{-Fe}}, (111)_{\gamma\text{-Fe}}]$ возникновение гало, характерного для аморфного состояния вещества (рисунок, б). Аморфоподобное состояние материала сохранялось в процессе дальнейшего отжига как при повышении температуры, так и при охлаждении до 30°С.

Существование грунтового слоя в преимущественно аморфном состоянии при любой температуре высокотемпературного отжига подтверждено на промышленных образцах ЭАС (рисунок, в).

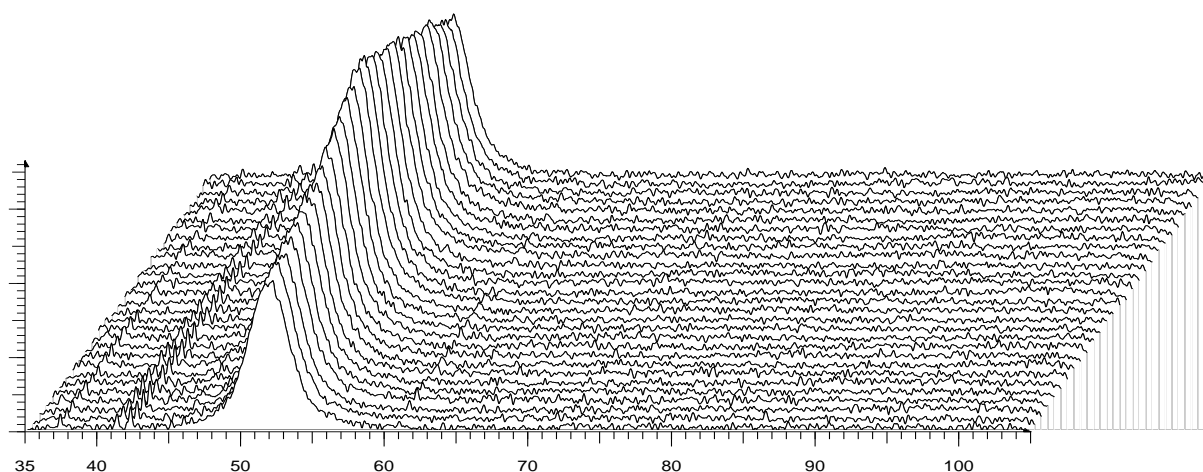
Предположительно зафиксированный эффект объясняется тем, что в температурном интервале метастабильности кристаллической решетки $\alpha\text{-Fe}$ ($\alpha \rightarrow \gamma$ фазового превращения) наиболее дисперсные оксидные фазы $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$, $(\text{MgFe})\text{O}$ растворяются с переходом в твердый раствор комплексов Me-O с выраженной ковалентной связью. При большом количестве в растворе хаотично расположенных подобных комплексов периодическое строение кристаллической решетки сплава исчезает. При этом данное состояние, за счет большого количества ковалентных связей между элементами, оказывается достаточно стабильным как по отношению к дальнейшему нагреву, так и к обратному фазовому переходу при охлаждении.



a



б



в

Дифрактограммы поверхности образцов сплава Fe-3%Si при различных температурах (780°C→1060°C→780°C, шаг 20°C): *a* – после рекристаллизационно-обезуглероживающего отжига (исходный); *б* – с нанесенным термостойким покрытием; *в* – промышленная ЭАС после ВТО

Работа выполнена на оборудовании лаборатории «Структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов» ЦКП УрФУ в рамках проектной темы Минобрнауки РФ (задание № 11.1465.2014/К). Авторы выражают признательность за содействие программе поддержки ведущих университетов РФ в целях повышения их конкурентоспособности №211 Правительства РФ № 02.А03.21.0006.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лобанов М. Л., Русаков Г. М., Редикульцев А. А. Электротехническая анизотропная сталь. Часть I. История развития // МиТОМ. 2011. № 7. С. 18–25.
2. Редикульцев А. А., Юровских А. С. Влияние меди на процессы деформации и первичной рекристаллизации монокристаллов сплава Fe - 3% Si // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2012. № 5. С. 45–50.
3. Пужевич Р. Б., Борисенко В. Г., Шварцман Л. А. Взаимодействие термоизоляционного покрытия с поверхностью электротехнической стали при высокотемпературном отжиге // МиТОМ. 1986. № 9. С. 75–78.
4. Обезуглероживающий отжиг технического сплава Fe-3%Si / М. Л. Лобанов [и др.] // МиТОМ. 2005. № 10. С. 40–45.
5. Спрыгин Г. С. Исследование окисленного слоя анизотропной электротехнической стали методами послойного спектрального и фракционного газового анализа / Г. С. Спрыгин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 4. С. 15–22.
6. Characterization of chemical information and morphology for in-depth oxide layers in decarburized electrical steel with glow discharge sputtering / S. Jung [et. al.] // Surface Interface Analysis. 2013. V. 45, № 7. P. 1119–1128.
7. Лобанов М. Л., Юровских А. С. Химико-термическая обработка электротехнической анизотропной стали // МиТОМ. 2016. Т. 737, № 11. С. 33–36.